

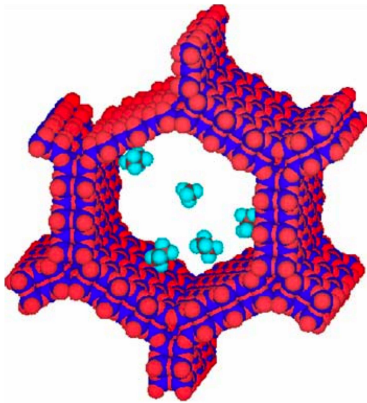
Gaz parfait classique. Ensemble grand-canonique: isothermes d'adsorption

A. Gaz parfait monoatomique dans l'ensemble canonique.

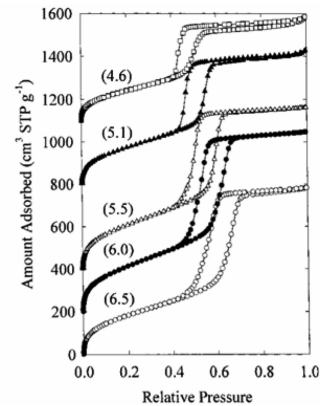
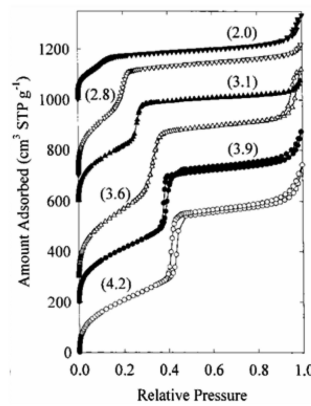
- 1) Soit une particule de masse m dans une boîte 1D de longueur L . Dans la limite classique, écrire sa fonction de partition canonique z_{1D} . En déduire la fonction de partition canonique Z_N pour N particules dans une boîte cubique de côté L . En n'oubliera pas le terme "d'indiscernabilité" $N!$ dont on montrera qu'il est nécessaire pour rendre l'énergie libre et l'entropie extensives.
- 2) Calculer le potentiel chimique: $\mu = \partial F / \partial N|_{T,V}$. Exprimer μ en fonction de la pression p et de la température T .
- 3) **Complément.** Montrer que le terme $(1/h)$ introduit dans la question 1) pour discrétiser l'espace des phases (et rendre z_{1D} sans dimension) est nécessaire pour que la limite quantique haute température ou basse densité se confonde avec la limite classique.

B. Adsorption de particules sur une surface. Isotherme de Langmuir. Les molécules d'un gaz peuvent être piégées en N_p sites particuliers à la surface d'une paroi solide: c'est le phénomène d'adsorption. Chaque site peut piéger au plus une molécule dans un état d'énergie $(-\epsilon_0)$ par rapport à l'énergie de la molécule dans le gaz. Le gaz constitue un réservoir de particules de potentiel chimique μ et de température T .

- 1) Calculer la fonction de partition canonique z_G pour un site d'adsorption, puis la fonction de partition Z_G pour les N_p sites. En déduire le taux d'adsorption $\theta = \langle N_a \rangle / N_p$, avec $\langle N_a \rangle$ le nombre moyen de particules adsorbées, en fonction de β , ϵ_0 et μ . Intuitivement, comment varie θ en fonction de T et de la pression p ?
- 2) En utilisant la relation entre μ et p pour un gaz parfait monoatomique, exprimer θ en fonction de p et T . Comparer aux résultats expérimentaux ci-dessous.



Ethane et méthane dans un pore de 3 nm de MCM-41



Isothermes d'adsorption d'Argon à 87°K en fonction de la taille des pores (nm) de MCM-41 (Tiré de Jaroniec, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 222-230)